

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L29/10, C08L33/16, C08F216/14, H01S3/16 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08L29/10-29/12, C08L31/00-31/04, C08L33/00-33/16, C08F216/12-216/36, C08F218/00-218/12, C08F220/22/-220/24, G02B6/00-6/22 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA, REGISTRY		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-226313 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 August, 2001 (21.08.01), Claims; Par. Nos. [0003], [0013], [0033] (Family: none)	1-4, 6, 10, 14-22, 29-31
Y	JP 7-502731 A (Akzo Nobel NV.), 23 March, 1995 (23.03.95), Claims; page 5, upper left column, lines 1 to 5 & EP 618892 A1 & US 5581398 A	1-4, 14-19, 29-31
Y	JP 3-259103 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 November, 1991 (19.11.91), Claims & EP 438170 A2 & US 5111526 A	1-4, 14-19, 29-31
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 30 May, 2002 (30.05.02)		Date of mailing of the international search report 11 June, 2002 (11.06.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2001-91758 A (Yasuhiro KOIKE), 06 April, 2001 (06.04.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0007] & EP 1072905 A1	1-41
A	JP 63-56610 A (Asahi Kasei Corp.), 11 March, 1988 (11.03.88), Claims; page 2, upper left column, line 3 to upper right column, line 14 (Family: none)	1-41

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-226313
(P2001-226313A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)
C 0 7 C 49/255		C 0 7 C 49/255	A 4 C 0 2 3
45/65		45/65	4 C 0 3 7
49/84		49/84	A 4 C 0 6 9
C 0 7 D 207/333		C 0 7 D 207/333	4 H 0 0 6
307/46		307/46	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-35530(P2000-35530)

(22)出願日 平成12年2月14日(2000.2.14)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 海田 由里子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4C023 DA02

4C037 HA19

4C069 AC07 BB22

4H006 AA01 AA02 AB46 AC13 AC25

AC44 BD70

4J100 AC24Q AC26Q AC31Q AE38P

AE39Q BA03P BA12P BC43P

CA01 CA04 CA05 DA01

(54)【発明の名称】 フッ素化ビニルエーテル化合物、その製造方法、および含フッ素重合体

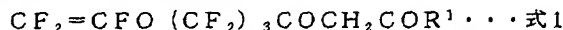
(57)【要約】

【課題】配位部位としてのβ-ジケトン構造と重合性不飽和基を有し、重合体としてから金属イオンに配位させることにより高分子型金属錯体を形成しうる有用な重合体の提供。

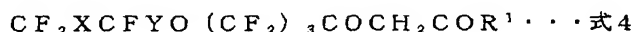
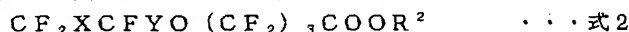
【解決手段】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COCH}_2\text{COR}^1$ (R^1 は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のポリフルオロアルキル基、アリール基、置換アリール基、または1価複素環基)、および、該化合物の重合単位を含む重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下式1で表されるフッ素化ビニルエーテル化合物。ただし、式1中のR¹は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のポリフルオロアルキル基、



【請求項2】下式2で表される化合物と下式3で表される化合物をクライゼン縮合反応して下式4で表される化合物とし、つぎに該式4で表される化合物からXおよびYを脱離することを特徴とする下式1で表されるフッ素化ビニルエーテル化合物の製造方法。ただし、下式中のX、Yはそれぞれ同一であっても異なってもよく、



【請求項3】XおよびYがともに塩素原子である請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】R²がメチル基である請求項2または3に記載の製造方法。

【請求項5】請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物の重合単位の1種からなる単独重合体(A¹)、請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物の重合単位の2種以上からなる共重合体(A²)、または、請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物の重合単位の1種以上と請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物以外の重合性単量体の重合単位の1種以上からなる共重合体(A³)であり、かつ、請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物の重合単位が共重合体(A³)中に0.2～99.9モル%存在することを特徴とする含フッ素重合体。

【請求項6】含フッ素重合体の分子量が1×10³～1×10⁵である請求項5に記載の含フッ素重合体。

【請求項7】請求項1に記載のフッ素化ビニルエーテル化合物以外の重合性単量体がフルオロオレフィンを必須とする請求項5または6に記載の含フッ素重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体とした場合に、β-ジケトン構造を有する側鎖構造を重合体中に導入させる新規なフッ素化ビニルエーテル化合物、その製造方法、および重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、取り扱いが容易、複合化が可能、および低分子型金属錯体では発現しえない性能を有する等の理由から、高分子型金属錯体の研究が行われている。高分子型金属錯体としては、側鎖に配位部位を導入した高分子を金属に配位させた錯体がある。

【0003】また、ヘキサフルオロアセチルアセトンな

アリール基、置換アリール基、または1価複素環基を示す。

【化1】

塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、R²は炭素数1～20のアルキル基を示し、R¹は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のポリフルオロアルキル基、アリール基、置換アリール基、または1価複素環基を示す。

【化2】

どの化合物は、ペルフルオロアルキル基を有し、金属に配位しうるβ-ジケトン構造(−COCH₂CO−)を有するβ-ジケトン型配位子である。該β-ジケトン型配位子は、(1)吸収スペクトルが炭化水素系化合物に比べ低振動数に存在する、(2)通常の炭化水素系化合物に比べ酸素原子上の電荷が分極している、などの特徴を有する。また、β-ジケトン型配位子は、種々の金属と錯体を形成し、特異な光学特性を示す。

【0004】近年、ペルフルオロアルキル基を有し、かつ、側鎖にβ-ジケトン構造(−COCH₂CO−)が導入された重合体を金属に配位させた高分子型金属錯体が注目されている。β-ジケトン構造が側鎖に導入された重合体としては、(メタ)アクリロイル基とβ-ジケトン構造とを有する非フッ素系の重合性単量体を重合させた非フッ素系重合体が知られている。

【0005】

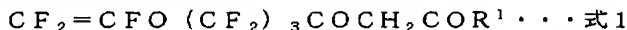
【発明が解決しようとする課題】しかし、該非フッ素系重合体を金属に配位させた高分子型金属錯体は、機能材料として使用する場合に、耐久性、耐湿性等が不充分である問題があった。そこで、この問題を解決するために(メタ)アクリロイル基およびβ-ジケトン構造を有する非フッ素系の重合性単量体をフルオロオレフィンと重合させようとしたが、共重合反応がうまく進まない欠点が認められた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題を解決する目的でなされたものであり、配位部位としてのβ-ジケトン構造と、フルオロオレフィンと共重合しやすい重合性不飽和基とを併有する重合性単量体、該重合性単量体の製造方法、および該重合性単量体を重合させた重合体の提供を目的とする。

【0007】すなわち、本発明は、下式1で表されるフッ素化ビニルエーテル化合物(以下、フッ素化ビニルエ

ーテル化合物(式1)と記す。他の化合物についても同様に記す。)、該化合物の製造方法、および、該化合物の重合単位を含む重合体を提供する。ただし、式1中のR¹は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20



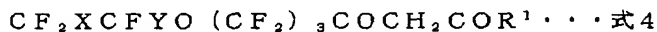
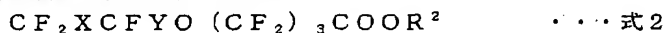
【0009】

【発明の実施の形態】フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)において、R¹が炭素数1~20のアルキル基である場合、該アルキル基は直鎖の基であるのが好ましい。アルキル基は炭素数1~6のアルキル基が好ましく、特にメチル基等が好ましい。

【0010】R¹が炭素数1~20のポリフルオロアルキル基である場合、該ポリフルオロアルキル基は直鎖の基であるのが好ましい。該ポリフルオロアルキル基は炭素数1~6のポリフルオロアルキル基が好ましい。ポリフルオロアルキル基は炭素数1~20のアルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された炭素数1~20のペルフルオロアルキル基が好ましい。炭素数1~20のペルフルオロアルキル基は、直鎖の基であるのが好ましい。該ペルフルオロアルキル基は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

【0011】R¹がアリール基である場合、フェニル基が好ましい。R¹が置換アリール基である場合の置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、または臭素原子が好ましい。)、アルキル基、アミノ基、またはアルコキシ基が好ましい。置換アリール基としては、ハロゲン化アリール基が好ましく、特にポリフルオロアリール基が好ましく、ペルフルオロフェニル基がとりわけ好ましい。

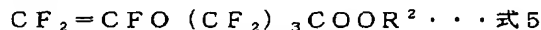
【0012】R¹が1価複素環基である場合、N-アル



【0018】化合物(式2)中のXおよびYは、後述する脱離反応のしやすさの理由から、ともに塩素原子であるのが好ましい。XおよびYが塩素原子である化合物(式2)は、下式5で表される化合物(ただし、式中のR²は式2における対応するR²と同一である。)に塩素を付加させて得られる。塩素の付加反応は、塩素ガスとの反応によるのが好ましい。

【0019】

【化6】



【0020】式2中のR²は、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、クライゼン縮合反応時の副反応抑制の点からメチル基が好ましい。R²の炭素数が5以上になる

のポリフルオロアルキル基、アリール基、置換アリール基、または1価複素環基を示す。

【0008】

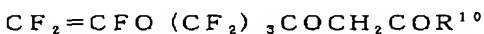
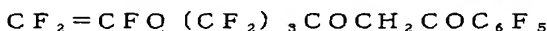
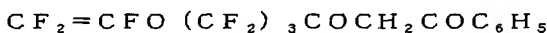
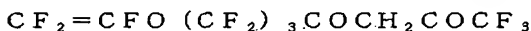
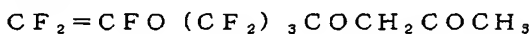
【化3】

キル-2-ピロリル基、2-フリル基、2-チエニル基が好ましい。

【0013】フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)としては、以下の化合物が挙げられる。ただし、下式中のR¹⁰は、N-アルキル-2-ピロリル基、2-フリル基、または2-チエニル基を示す。

【0014】

【化4】



【0015】本発明のフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)は、下式2で表される化合物と下式3で表される化合物とのクライゼン縮合反応により下式4で表される化合物とし、つぎに該式4で表される化合物からXおよびYを脱離することにより製造できる。

【0016】ただし、下式中のR¹は上記と同じ意味を示し、XおよびYはそれぞれ同一であっても異なってもよく、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を示し、R²は炭素数1~20のアルキル基を示す。

【0017】

【化5】

とクライゼン縮合反応における反応性が低下し、また、該アルキル基からラジカル的に水素原子が引き抜かれ、副生成物が増加するおそれがある。

【0021】クライゼン縮合反応は、該反応の通常の手法が適用できる。たとえば、塩基と化合物(式3)とを反応させて化合物(式3)をエノラート陰イオン[⁻C H₂COR¹]とし、該エノラート陰イオンと化合物(式2)とを求核反応させることにより縮合する方法が挙げられる。

【0022】該縮合反応の反応温度は、-10℃~+10℃が好ましく、0℃~5℃が特に好ましい。反応温度が10℃超であると、化合物(式2)に対するエノラート陰イオンの求核反応の制御が困難になり、副生成物が

生成し、化合物(式4)の収率が低下するおそれがある。塩基としては $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OK}$ 、 NaH 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ 、 NaNH_2 等が挙げられ、反応制御の容易さの理由から NaNH_2 が好ましい。塩基の量は、化合物(式2)に対して7~15質量%が好ましい。また、該縮合反応には、溶媒を用いてもよい。溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。反応時間は通常の場合2~5時間が好ましく、反応圧力は0.08~0.12MPaが好ましい。

【0023】化合物(式2)と化合物(式3)とのクライゼン縮合反応で得た化合物(式4)は、つぎに脱離反応によりXおよびYを脱離して、フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)とする。

【0024】脱離反応は、化合物(式4)を極性溶媒中で、脱ハロゲン化剤を用いて実施するのが好ましい。該極性溶媒としては、ジグライム、1,4-ジオキサン、メタノール等が好ましく、1,4-ジオキサンが特に好ましい。極性溶媒の質量は化合物(式4)の質量に対して0.5~3倍量であるのが好ましい。

【0025】脱ハロゲン化剤としては、亜鉛、ナトリウム、マグネシウム、スズ、鉄、銅等が挙げられ、反応速度が早い理由から亜鉛が好ましい。脱ハロゲン化剤は、化合物(式4)に対して2~6倍モル用いるのが好ましく、特に3~4倍モル用いるのが好ましい。

【0026】亜鉛を用いて脱離反応を実施した場合には、ハロゲン化亜鉛が副生する。ハロゲン化亜鉛は、ろ過して除くことができる。また、化合物(式4)またはフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の β -ジケトン構造に配位するおそれがあり、該配位がおけると、脱離反応の反応速度が極端に遅くなるおそれがあることから、脱離反応を有機相と水相の2相系で行い、生成するハロゲン化亜鉛を有機相から水相に移動させて除去してもよい。脱離反応の反応温度は30~80℃が好ましく、反応時間は4~16時間が好ましく、反応圧力は0.08~0.12MPaが好ましい。

【0027】本発明のフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)中には、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ なる重合性不飽和基が存在することから、これを重合反応させて重合体が製造できる。

【0028】該重合体としては、フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の重合単位の1種からなる単独重合体(A^1)、フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の重合単位の2種以上からなる共重合体(A^2)、または、フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の重合単位の1種以上とフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)以外の重合性単量体(以下、他の重合性単量体という)の重合単位の1種以上からなる共重合体(A^3)が挙げられ、有用性の点から共重合体(A^3)が好ましい。また、共重合体(A^2)とは、 R^1 の構造が異なるフッ素化ビニル

エーテル化合物(式1)を2種以上共重合体させた共重合体である。共重合体(A^2)および共重合体(A^3)は、ブロック重合体であってもランダム重合体であってもよく、合成しやすさからランダム重合体であるのが好ましい。

【0029】単独重合体(A^1)、共重合体(A^2)、および共重合体(A^3)の分子量はそれぞれ、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であるのが好ましく、 $1.5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^4$ であるのが特に好ましい。また、共重合体(A^3)におけるフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の重合単位は、共重合体(A^3)中に0.2~99.9モル%であり、好ましくは10~60モル%である。

【0030】共重合体(A^3)における他の重合性単量体としては、フッ素化ビニルエーテル化合物(式1)との共重合体しやすさの点から、ハロゲン化ビニル基を有する重合性単量体が好ましい。ハロゲン化ビニル基を有する重合性単量体としては、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(以下PPVEと記す)等のペルフルオロビニル化合物、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、またはフッ化ビニリデン等のフルオロオレフィン化合物が特に好ましい。他の重合性単量体は1種でも2種以上でもよい。

【0031】本発明のフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)は、優れた重合性を有するため他の重合性単量体と容易に共重合し、かつ、共重合体反応における重合速度が低下しない利点を有する。重合反応は、懸濁重合、乳化重合、または溶液重合等の手法で実施できる。重合反応は、ラジカル開始剤を用いて行うのが好ましい。ラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと記す)や過酸化ベンゾイル等が挙げられる。

【0032】本発明のフッ素化ビニルエーテル化合物(式1)の重合した単位を含む重合体は、 $-\text{CF}_2-$ の繰返し構造が主鎖中に存在するために、熱安定性と化学的安定性が大きい利点がある。また、重合体側鎖に $-\text{O}(\text{CF}_2)_3-$ 部分を有するため、耐熱性、耐薬品性、および耐溶剤性等にも優れる。

【0033】さらに本発明の重合体は、 β -ジケトン構造を有する β -ジケトン型配位子である。したがって、種々の金属イオンに配位して高分子型金属錯体を形成しうる。金属イオンとしては、鉄(II)、銅(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)等の第4周期dブロック遷移元素、およびLa(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Er(III)等のランタニド類、から選ばれる金属のイオンが挙げられる。得られた高分子型金属錯体は、光学フィルタや発光体として有用である。

【0034】

【実施例】以下に実施例(例1~例9)を挙げて具体的

に説明するが、本発明はこれらに限定されない。また、以下においてミリリットルをmLと記す。

【0035】【合成例1】 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2)_3\text{COOCH}_3$ (以下C1MXMと記す)の合成
ガス吹き込み管、攪拌装置、および温度計を装着した内容積500mLの3つ口フラスコに、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ (以下MXMという) 204gと反応溶媒としての $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{H}$ 200mLを仕込み、氷冷下、紫外線を照射しながら、溶媒中に塩素ガスを吹き込んだ。1時間後に未反応の塩素ガスに由来する黄色が現れたのを確認して、塩素ガスの吹き込みを止め、つぎに窒素ガスの吹き込みを行い、未反応の塩素ガスを除去した。溶媒を留去して標掲化合物241gを単離した。

【0036】【例1】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COC}_6\text{H}_5$ (以下PVPPhと記す)の合成
還流冷却管、滴下装置、攪拌装置、および温度計を装着した内容積500mLの3つ口フラスコに、無水ジエチルエーテル300mL、 NaNH_2 20gを加えて攪拌した。氷冷下、窒素気流中で、アセトフェノン60gを1時間かけて滴下した後、合成例1で得たC1MXM 185gを1時間かけて滴下した。系を室温に戻し、さらに2時間攪拌を続けた。内容物を氷水中に注いだ後、塩酸1モルを加え中和した。有機相を回収し、水洗、乾燥、分留することにより、沸点：132~133°C/1000Paの留分として $[\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2)_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]$ (以下C1PVPhと記す)を得た。

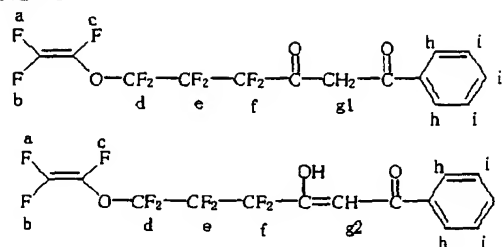
【0037】C1PVPh 200g、亜鉛粉末40g、塩化亜鉛0.4g、および1,4-ジオキサン200mLを、還流冷却管、温度計、および攪拌装置を装着した内容積500mLの3つ口フラスコに仕込み、還流下で8時間加熱および攪拌をした。反応混合物をろ過し、過剰の亜鉛を分離した後、蒸留することにより、PVPPhを沸点：128~130°C/1000Paの留分として97g得た。以下のNMRの分析結果より、生成物は、ケト体(30モル%)とエノール体(70モル%)からなっていることがわかった。

【0038】 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 基準物質 CFCI_3) δ (ppm) : -86 (2F, d), -115 (1F, a), -121 (2F, f), -124 (1F, b), -126 (2F, e), -137 (1F, c) [a~fは下式中のフッ素原子に付したa~fに対応する。]。

【0039】 ^1H NMR (CDCl_3 , 基準物質TMS) δ (ppm) : 3.6 (2H, g1), 6.7 (1H, g2), 7.6 (3H, i), 8.0 (2H, h) [g1, g2, h, iは下式中の水素原子に付した記号に対応する。]。

【0040】

【化7】

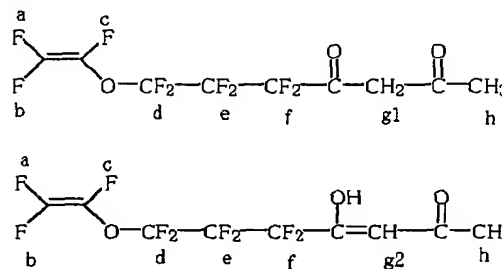


【0041】【例2】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COC}_6\text{H}_5$ (以下PVAcと記す)の合成
アセトフェノンのかわりにアセトン29gを用いた以外は、例1と同様にしてPVAcを沸点：101~102°C/1000Paの留分として78g得た。

【0042】 ^1H -NMR (CDCl_3 , 基準物質TMS) δ (ppm) : 2.1 (3H, h), 3.7 (2H, g1), 6.8 (1H, g2) [g1, g2, hは下式中の水素原子に付した記号に対応する。]。

【0043】

【化8】



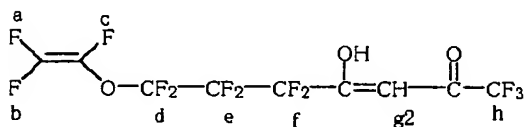
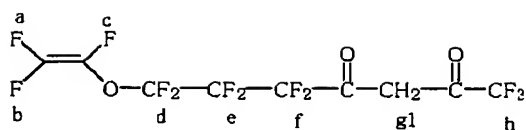
【0044】【例3】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COC}_6\text{H}_5$ (以下PVFAcと記す)の合成
アセトフェノンのかわりに1,1,1-トリフルオロアセトン56gを用いた以外は、例1と同様にしてPVFAcを沸点：101~102°C/1000Paの留分として92g得た。

【0045】 ^{19}F NMR (CDCl_3 , 基準物質 CFCI_3) δ (ppm) : -77 (3F, h), -86 (2F, d), -115 (1F, a), -121 (2F, f), -124 (1F, b), -126 (2F, e), -137 (1F, c) [a~hは下式中のフッ素原子に付した記号に対応する。]。

【0046】 ^1H NMR (CDCl_3 , 基準物質TMS) δ (ppm) : 3.7 (2H, g1), 6.8 (1H, g2) [g1, g2は下式中の水素原子に付した記号に対応する。]。

【0047】

【化9】



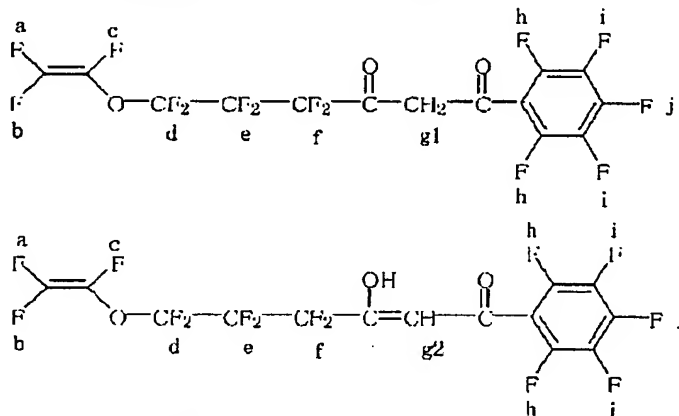
【0048】【例4】 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COC}$
 $\text{H}_2\text{COC}_6\text{F}_5$ (以下PVFPPhと記す)の合成
 アセトフェノンのかわりに、2', 3', 4', 5',
 6'-ペンタフルオロアセトフェノン112gを用いた
 以外は、例1と同様にしてPVFPPhを沸点: 101~

102℃/1000Paの留分として116g得た。
 ^{19}F NMR (CDCl₃, 基準物質CFC1₃) δ (ppm): -86 (2F, d), -115 (1F, a), -118 (2F, h), -121 (2F, f), -124 (1F, b), -126 (2F, e), -137 (1F, c), -154 (1F, j), -163 (2F, i) [a~jは下式中のフッ素原子に付した記号に対応する。]。

【0049】 ^1H NMR (CDCl₃, 基準物質TMS) δ (ppm): 3.7 (2H, g1), 6.8 (1H, g2) [g1, g2は下式中の水素原子に付した記号に対応する。]。

【0050】

【化10】



【0051】【例5】還流冷却管、攪拌機、および温度計を装着した内容積1リットルの3つ口フラスコに、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ (以下R225cbと記す) 500g、例1で得たPVPh185g、およびジイソブチルパーオキシジカーボネート (日本油脂製商品名: パーロイルIPP) 6.2gを仕込み、フラスコ内を窒素ガスで置換した。攪拌下、50℃で10時間重合反応を続けた後、反応器を水冷して重合を停止させた。反応器を室温まで冷却した後、重合体溶液をメタノール中に注ぎ込み、生成した沈殿をろ取し、減圧下にて50℃で12時間乾燥させ、数平均分子量 (M_n) が9000のPVPhの単独重合体を得た。得られた重合体のIRスペクトル (KBr法により測定) を図1に示す。

【0052】【例6】還流冷却管、攪拌機、および温度計を装着した内容積1リットルの3つ口フラスコに、R225cbを252g、PVPhを37g、PPVE31g、およびパーロイルIPP2.2gを窒素ガス存在下にて仕込み、例5と同様にして M_n が13000、共重合組成比がPVPh/PPVE=1/1 (モル比) の共重合体を得た。得られた共重合体のIRスペクトル (KBr法により測定) を図2に示す。

【0053】【例7】内容積550mLのステンレス鋼製攪拌機付きの耐圧反応器に、R225cbを252

g、PVPhを37g、テトラフルオロエチレン (以下4Fと記す) 20g、およびパーロイルIPP2.2gを減圧下にて仕込んだ。攪拌下、50℃で10時間重合反応を続けた後、反応器を水冷して重合を停止させた。反応器を室温まで冷却した後、未反応単量体を抜き出し、反応器を開放した。例5と同様にして、 M_n が8000、共重合組成比がPVPh/4F=3/7 (モル比) の共重合体を得た。

【0054】【例8】内容積550mLのステンレス鋼製攪拌機付きの耐圧反応器に、R225cbを252g、PVPhを37g、フッ化ビニリデン (以下2Fと記す) 20g、およびパーロイルIPP2.2gを減圧下にて仕込み、例5と同様にして M_n が14000、共重合組成比がPVPh/2F=3/7 (モル比) の共重合体を得た。

【0055】

【発明の効果】本発明の新規なフッ素化ビニルエーテル化合物 (式1) は、配位部位としての β -ジケトン構造と、重合性不飽和基であるペルフルオロビニルオキシ基とを併有し、ハロゲン化ビニル基を有する他の重合性単量体との共重合性に優れる。また、フッ素化ビニルエーテル化合物 (式1) の重合単位を有する含フッ素重合体は、種々の金属イオンに対して配位可能であり、有用な

高分子金属錯体を形成する。

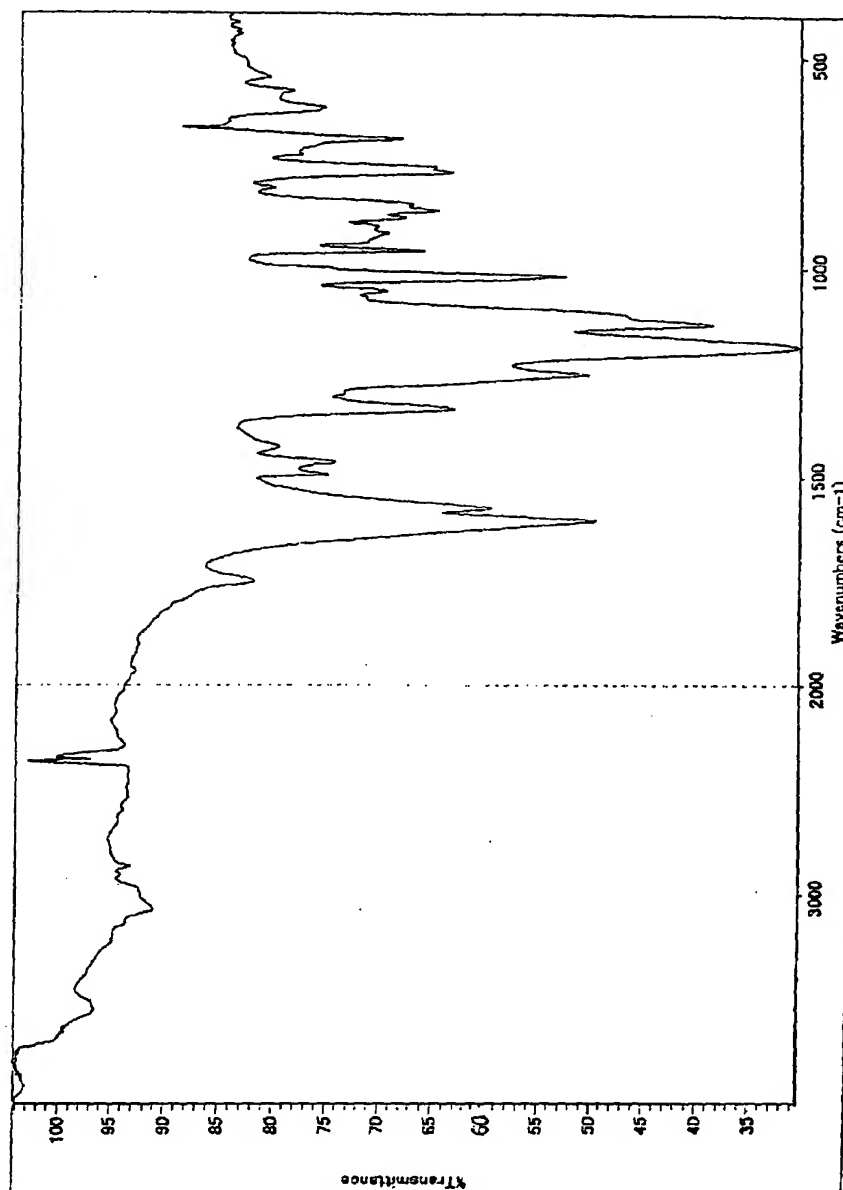
【図面の簡単な説明】

【図1】例5で得た重合体のIRスペクトル（縦軸は透

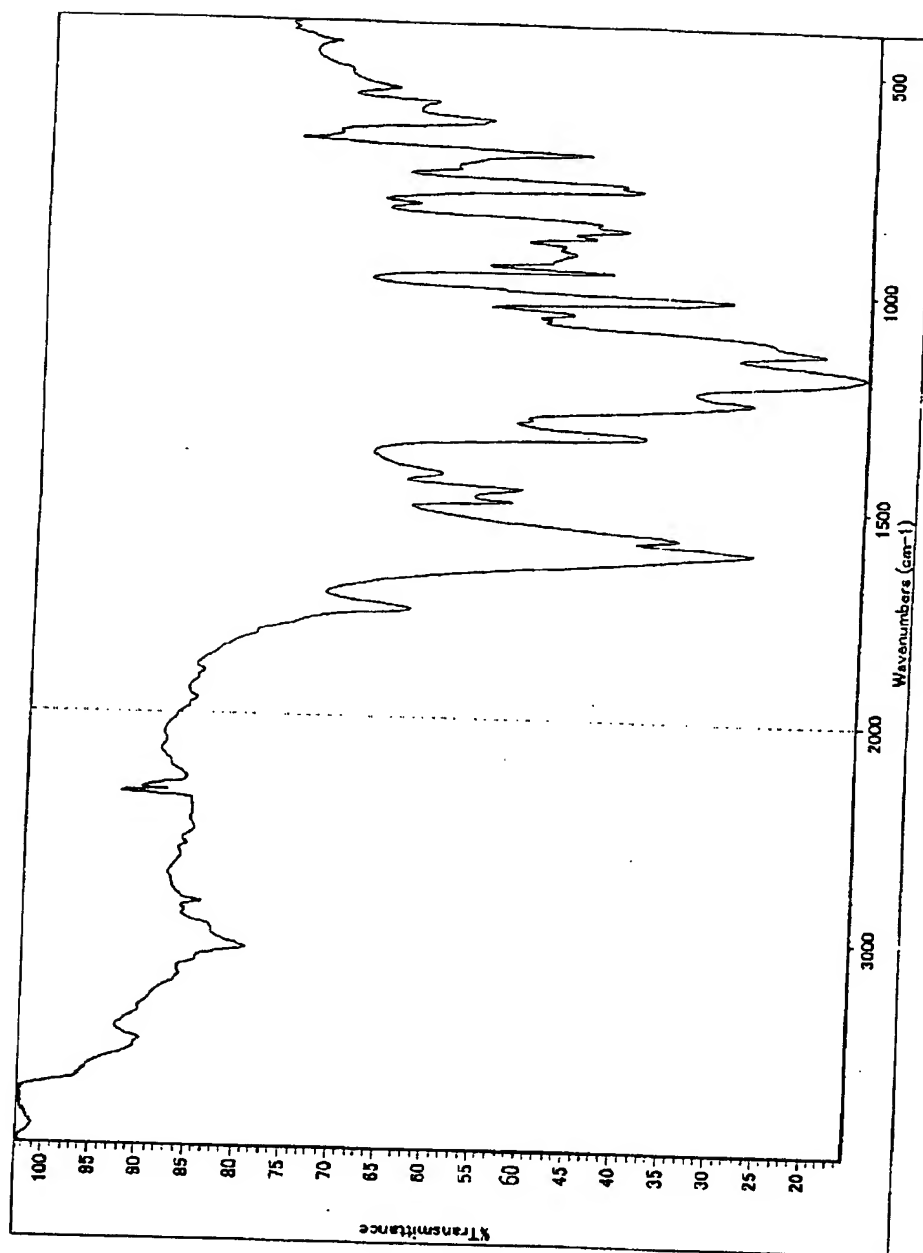
過率（単位％）、横軸は波数（単位 cm^{-1} ））。

【図2】例6で得た重合体のIRスペクトル（縦軸は透
過率（単位％）、横軸は波数（単位 cm^{-1} ））。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C 07 D 333/22
C 08 F 16/26
// C 08 F 214/18

識別記号

F I
C 07 D 333/22
C 08 F 16/26
214/18

キーワード(参考)